

University of Groningen

## Nucleation in the crystallization of polyolefins

Binsbergen, Frederik Lambertus

**IMPORTANT NOTE:** You are advised to consult the publisher's version (publisher's PDF) if you wish to cite from it. Please check the document version below.

*Document Version*

Publisher's PDF, also known as Version of record

*Publication date:*

1969

[Link to publication in University of Groningen/UMCG research database](#)

*Citation for published version (APA):*

Binsbergen, F. L. (1969). *Nucleation in the crystallization of polyolefins*. s.n.

### Copyright

Other than for strictly personal use, it is not permitted to download or to forward/distribute the text or part of it without the consent of the author(s) and/or copyright holder(s), unless the work is under an open content license (like Creative Commons).

The publication may also be distributed here under the terms of Article 25fa of the Dutch Copyright Act, indicated by the "Taverne" license. More information can be found on the University of Groningen website: <https://www.rug.nl/library/open-access/self-archiving-pure/taverne-amendment>.

### Take-down policy

If you believe that this document breaches copyright please contact us providing details, and we will remove access to the work immediately and investigate your claim.

Downloaded from the University of Groningen/UMCG research database (Pure): <http://www.rug.nl/research/portal>. For technical reasons the number of authors shown on this cover page is limited to 10 maximum.

## SAMENVATTING

De kristallisatiekiemvorming in polymeren kan op zeer verschillende wijzen plaatsvinden, waarvan sommige karakteristiek zijn voor lange-keten-moleculen en andere ook bij laagmoleculaire stoffen bekend zijn. Hiervan wordt een overzicht gegeven, waarbij duidelijk onderscheid gemaakt wordt tussen de diverse oorzaken die leiden tot de verschillende soorten kiemvorming en waarbij tevens het effect op de kristallisatiemorfologie wordt aangegeven.

Een experimenteel onderzoek werd verricht naar de aard van de heterogene kiemvorming, naar de oriëntatie-geïnduceerde kiemvorming en naar de kristallisatie op in een smelt achtergebleven kernen na onvolledig smelten. Het onderzoek werd beperkt tot de bestudering van kristallisatie uit de onverdunde smelt.

Het onderzoek naar de heterogene kiemvorming werd bevorderd door de ontdekking van de kiemvormende werking van groepen organische stoffen in polyolefinen en in isotactisch polystyreen. De vraag rees, enerzijds naar een mogelijke overeenkomst tussen de kiemvormers in chemische structuur, anderzijds naar de fysische toestand van de kiemvormers in de polymeersmelt, hetzij molecuulair of micellair gedispergeerd (d.w.z. opgelost), hetzij aanwezig als vloeibare, als glasachtig amorphe of als kristallijne deeltjes. Diverse experimenten toonden aan dat opgeloste stoffen geen kiemvormers zijn en dat vergroting van de (zeer geringe) oplosbaarheid van kiemvormers door toevoeging van derde stoffen het kiemvormende effect verminderde. De meeste kiemvormers blijken op grond van röntgendiffractie of dubbelbreking kristallijn te zijn, terwijl van sommige röntgen-amorphe stoffen aannemelijk gemaakt kan worden dat ze micro-kristallijn zijn.

De meeste kiemvormers behoren tot de metaalzouten van organische zuren of tot de organische pigmenten van een gecondenseerd-aromatische structuur. Deze verbindingen vertonen, voor zover bekend, kristalstructuren waarbij de koolwaterstofgroepen van de moleculen naar buiten zijn gericht en zodanig in rijen zijn gerangschikt dat het kristaloppervlak lange, ondiepe richels vertoont.

Enige mogelijke mechanismen voor de heterogene kiemvorming werden opgesteld, sommige gebaseerd op bestaande kiemvormingstheorieën, andere op een meer gedetailleerde moleculaire behandeling van de kiemvorming.

Om uit te maken welke van deze mechanismen de juiste zou kunnen zijn werd de kinetiek van de isothermische kristallisatie van genucleëerd polypropreen bestudeerd. De kiemdichtheid bleek zeer sterk afhankelijk te zijn van de onderkoeling. Niettemin toonden alle in een experiment actieve kiemvormende deeltjes hun activiteit direct bij het begin van de kristallisatie. Slechts weinige startten de kristallisatie op een later tijdstip.

Een mogelijke verklaring werd gevonden door aan te nemen dat de heterogene kiemvorming plaats vindt aan een trede in het oppervlak van de kiemvormer en wel een trede van beperkte lengte. Bovendien wordt de kiemvorming waarschijnlijk vergemakkelijkt door aanleggen van de polymeerketens in de richels van het oppervlak van de kiemvormer.

In tegenstelling tot de kristallisatie op kiemvormers blijkt de kristallisatie na onvolledig smelten sterk afhankelijk te zijn van de smelttijd en smelttemperatuur voorafgaande aan de kristallisatie en is het aantal kristallisatiecentra onafhankelijk van de kristallisatietemperatuur.

Een verhoging van de smelttemperatuur veroorzaakt een sterke afname in het aantal kristallisatiecentra dat optreedt bij afkoeling. Dit gaat door tot aan een limiterende temperatuur, waarboven de smelttemperatuur geen invloed meer heeft op het aantal kristallisatiecentra. Deze limiterende temperatuur is des te hoger, naarmate het oorspronkelijke monster bij een hogere temperatuur was uitgekristalliseerd of was getemperd.

De kristallisatiekinetiek werd uitgewerkt volgens de welbekende Avrami-vergelijking. Deze uitwerking is echter aan een aantal onnauwkeurigheden onderhevig die deels inherent zijn aan de mathematische aard van de vergelijking, deels aan ongewilde variaties in experimentele omstandigheden. De veelal in de literatuur geconcludeerde afwijkingen van de Avrami-vergelijking moeten eerder hieraan worden toegeschreven dan aan de aard van de polymeerkristallisatie. Wij gebruikten de goed gedefinieerde kinetiek van de kristallisatie na onvolledig smelten als een controle op de uitwerking van die van de kristallisatie op kiemvormers.

Oriëntatie-geïnduceerde kiemvorming wordt al veroorzaakt door zeer kleine afschuifspanningen in een onderkoelde smelt. De kristallisatie start op kiemlijnen i.p.v. op punt-kiemen. De kristalgroei is daarentegen niet verschillend van die van de spherolitische kristallisatie. De kiemlijnen smelten bij temperaturen vaak aanzienlijk boven het normale smeltpunt van het polymeer en wel hoger naarmate het moleculair gewicht van het polymeer hoger is, tenzij het polymeermonster tijdens het smelten in zijn geheel kan contraheren.

In polymere voorwerpen waarin lamellaire kristallisatie, gestart op kiemlijnen heeft plaatsgehad, zoals snel gekoelde vezels en folies, zijn twee soorten moleculaire oriëntatie aanwezig waartussen gangbare meettechnieken geen onderscheid kunnen maken: enerzijds, in de kiemlijnen aanwezige gestrekte moleculen of delen van moleculen waarvan de eindpuntsafstand aanzienlijk vergroot is t.o.v. die van de statistische kluwen, anderzijds in de lamellen aanwezige gevouwen ketens waarvan de eindpuntsafstand niet noodzakelijkerwijs is vergroot door de kristallisatie. Vermoedelijk dragen deze twee soorten moleculaire oriëntatie op zeer verschillende wijze bij tot de sterkte van de polymere voorwerpen.

De tijdsduur en de temperatuur van het smelten van een polymeer voor zijn kristallisatie heeft vaak een invloed op de kristallisatie. Op slechts weinige uitzonderingen na is dit niet het gevolg van z.g. resistente kiemen, maar veeleer van de bestaande oriëntatie in de polymeersmelt en het langzame verdwijnen daarvan.

In een appendix wordt de relatie behandeld tussen de depolarisatie van gepolariseerd licht door een polykristallijn materiaal en de deeltjesgrootte of de fractie gekristalliseerd materiaal. Het feit dat de depolarisatie door kristalliserend polypropreen evenredig is met de gekristalliseerde fractie doet vermoeden dat tijdens de kristalgroei de dubbelbrekende eenheden niet in dikte maar in aantal toenemen, waarschijnlijk t.g.v. tordering en vertakking.

## SUMMARY

The nucleation of crystallization of polymers may proceed in several very different ways, some of which are characteristic of long-chain molecules, while others are also found in low-molecular substances. A survey of these phenomena is presented. A clear distinction is made between the various causes of the different kinds of nucleation and the effect on the resulting morphology of crystallization is indicated.

Experimental investigations were directed towards the nature of the heterogeneous nucleation, the orientation-induced nucleation and the crystallization on seeds as a result of incomplete melting. The investigations were restricted to the crystallization of undiluted polymers.

The study of the heterogeneous nucleation was stimulated by the discovery of the nucleating ability of groups of organic substances in polyolefins and in isotactic polystyrene. The investigation aimed at finding a possible common feature in the chemical structure of the nucleating agents and establishing their physical state. The question was raised as to whether the agents were present as a molecular or a micellar solution or as liquid, glassy amorphous or crystalline particles. Various experiments made it clear that dissolved substances are not nucleators and that an increase in the (very slight) solubility of nucleating agents by addition of a third substance resulted in a decrease of the nucleating effect. X-ray diffraction and birefringence showed most nucleating agents to be crystalline, while it can be argued that a few X-ray amorphous ones are micro-crystalline.

Most of the nucleating agents belong to the group of metal salts of organic acids or to the organic pigments of condensed aromatic structure. As far as is known, these compounds show crystal structures in which the hydrocarbon parts of the molecules are directed outwards and are arranged in rows so that the crystal surface shows long, shallow ridges.

A few possible mechanisms of heterogeneous nucleation were drawn up, some of which were based on existing nucleation theories, while others were developed from a more detailed, molecular treatment of the nucleation.

In order to decide which of these mechanisms were applicable we studied the kinetics of the isothermal crystallization of nucleated polypropylene. The nucleation density showed a strong dependence on the degree of supercooling. Nevertheless, all particles showing nucleating activity in a crystallization experiment did so right at the start of the crystallization. Few particles started crystal growth at a later time.

A possible explanation of these phenomena was found by assuming that the heterogeneous nucleation takes place at a step in the surface of the nucleator, the step having a limited length. The nucleation is, moreover, presumably enhanced by the accommodation of polymer chains at the ridges in the surface of the substrate.

In contrast with the crystallization induced by nucleating agents, the recrystallization after incomplete melting showed a strong dependence on the time and temperature of melting prior to crystallization while the nucleation density was independent of the temperature of crystallization.

An increase in the temperature of melting causes, upon subsequent cooling, a strong decrease in the number of crystallization centres until a limiting temperature is reached above which the temperature of melting has no longer any

influence on the number of crystallization centres. This limiting temperature is higher according as the temperature of crystallization or of annealing of the original specimen was higher.

The evaluation of the kinetics of crystallization was done according to the well-known Avrami equation. This evaluation is subject to a number of inaccuracies that are partly inherent in the mathematical nature of the equation, partly due to uncontrolled variation of experimental circumstances. Deviations from the Avrami equation, as they have often been established in the literature, have to be ascribed to these effects rather than to the nature of the polymer crystallization. We used the well-defined kinetics of recrystallization after incomplete melting as a check on the evaluation of that induced by nucleating agents.

Orientation-induced nucleation is brought about even by very small shear stresses in the supercooled melt. The crystallization starts on nucleation lines rather than on point nuclei. The crystal growth, on the other hand, is not much different from the spherulitic type of crystallization. The nucleation lines melt at temperatures often considerably above the ordinary melting point of the polymer, except when the specimen can retract during melting. This melting temperature is higher according as the molecular weight of the polymer is higher.

In polymeric objects crystallized as a result of orientation-induced nucleation, such as fibres and films rapidly cooled after extrusion, two types of molecular orientation are present between which the usual techniques of measurement do not make a distinction: The nucleation lines consist of stretched molecules or parts of molecules whose end-to-end distance has considerably increased with respect to that of a random coil, while the lamellae grown on the nucleation lines consist of folded chains whose end-to-end distance has not necessarily increased during crystallization. These two kinds of molecular orientation probably contribute to the strength of the polymeric objects in a very different manner.

The time and temperature of melting of a polymer prior to its crystallization frequently has an influence on the crystallization. But for a few exceptions, this is the result of an existing orientation in the polymer melt and its slow relaxation rather than of resistant nuclei.

In an appendix, a relation is derived between the depolarization of plane-polarized light by a polycrystalline specimen and its particle size or its fraction of crystallized material. The fact that the depolarization by crystallizing polypropylene is proportional to the fraction of crystallized material points to an increase in number of the birefringent units rather than in thickness during crystal growth, probably as a result of twisting and branching.